

Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2003

PCT/PTO 03/15486

PCT/JPO3/15486

03.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 3日

出願番号
Application Number: 特願2002-350762
[ST. 10/C]: [JP2002-350762]

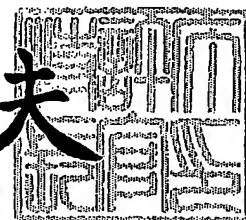
出願人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3094325

【書類名】 特許願

【整理番号】 4454000

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 19/02
C01G 25/02
C01G 30/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研究所内

【氏名】 小山 欣也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研究所内

【氏名】 浅田 根子

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

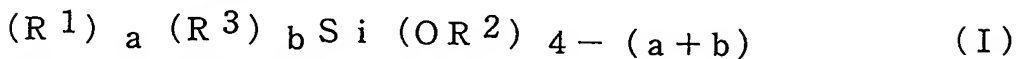
【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング組成物及び光学部材

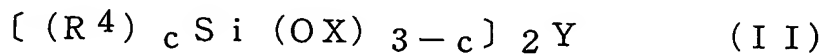
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A) 成分及び (B) 成分：

(A) 成分：一般式 (I)、



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数 1～8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ 0、1、又は 2 の整数であり、 $a+b$ は 0、1、又は 2 の整数である。) 及び、一般式 (II)、



(但し、 R^4 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 X は炭素数 1～4 のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数 2～20 のアルキレン基を示し、 c は 0 又は 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質、

(B) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1～0.50 : 1 の割合と 4～50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02～4.00 の M/Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1～20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01～0.50 の割合であり、そして 4.5～60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子、を含有するコーティング組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質で

ある請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】 コロイド粒子 (a) が酸化第二スズである請求項 1 又は請求項 2 に記載のゾル。

【請求項 4】 コロイド粒子 (a) が $0.05:1 \sim 0.50:1$ の $ZrO_2:SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項 1 又は請求項 2 に記載のゾル。

【請求項 5】 (B) 成分の被覆物 (b) に更にアルキルアミン含有シリカを加えた請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物。

【請求項 6】 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる 1 種以上の硬化触媒を含有している請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】 光学基材表面に請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の光学部材の表面に、さらに反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、形成した被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸着する、耐熱性が不十分等の欠点があり、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べ実用上不十分であった。そこでプラスチック成形体に保護コート进行することが提案されている。コートに使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されている。

【0003】

無機系に近い硬い被膜を与えるものとして期待された「有機ケイ素化合物またはその加水分解物を主成分（樹脂成分または塗膜形成成分）とするコーティング組成物」が眼鏡レンズ用として使用されている（例えば、特許文献1を参照）。

【0004】

上記コーティング組成物も未だ耐擦傷性が不満足であるため、さらにこれにコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され、これも眼鏡レンズ用として実用化されている（例えば、特許文献2を参照）。

【0005】

ところで、従来、プラスチック性眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められ、高屈折率樹脂材料が提案されている（例えば、特許文献3～9を参照）。

【0006】

このような高屈折率樹脂レンズに対して、Sb、Tiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている（例えば、特許文献10～11を参照）。

【0007】

また、シランカップリング剤と、2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2～50重量%の割合で含み、そして2～100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルからなるコーティング組成物が開示されている。そして、核の金属酸化物はSnO₂粒子、SnO₂-ZrO₂複合コロイド粒子であり、被覆物にアルキルアミン含有Sb₂O₅粒子（M/Sb₂O₅モル比が0.02～4.00）が開示されている（例えば、特許文献12を参照）

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開昭 5 2 - 1 1 2 6 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 2】

特開昭 5 3 - 1 1 1 3 3 6 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 3】

特開昭 5 5 - 1 3 7 4 7 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 4】

特開昭 5 6 - 1 6 6 2 1 4 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 5】

特開昭 5 7 - 2 3 6 1 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 6】

特開昭 5 7 - 5 4 9 0 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】

特開昭 5 9 - 1 3 3 2 1 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 8】

特開昭 6 0 - 1 9 9 0 1 6 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 9】

特開昭 6 4 - 5 4 0 2 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 0】

特開昭 6 2 - 1 5 1 8 0 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 1】

特開昭 6 3 - 2 7 5 6 8 2 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 1 - 1 2 3 1 1 5 (特許請求の範囲)

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、シリカゾルを添加したコーティング組成物は、塗膜に干渉縞が

見え、レンズの見栄えが悪いという問題点があった。また、レンズでは、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論にも基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が例えば、極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

【0010】

さらに、酸化チタンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化チタンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性に問題があり、安定性が悪く、またこのコーティング組成物により形成したコーティング層は耐水性に劣り、紫外線照射により青色に着色するという欠点があった。

【0011】

酸化アンチモンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化アンチモンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性、安定性は良好であるが、このコーティング組成物により形成したコーティング層は屈折率が十分に高くないという問題点があった。

【0012】

従って、本発明は $n_d = 1.54 \sim 1.70$ の中～高屈折率プラスチック成形物に対して、塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にむらがない塗膜を与えるコーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0013】

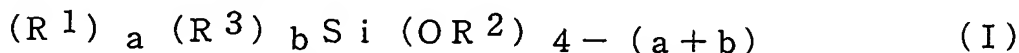
また、本発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

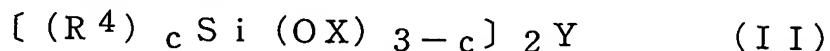
本願発明は第1観点として、下記（A）成分及び（B）成分：

（A）成分：一般式（I）、



（但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキ

ル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数 1~8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ 0、1、又は 2 の整数であり、 $a+b$ は 0、1、又は 2 の整数である。) 及び、一般式 (II)、



(但し、 R^4 は炭素数 1~5 のアルキル基を示し、 X は炭素数 1~4 のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数 2~20 のアルキレン基を示し、 c は 0 又は 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質、

(B) 成分: 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0:1~0.50:1 の割合と 4~50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02~4.00 の M/Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1~20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01~0.50 の割合であり、そして 4.5~60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子、を含有するコーティング組成物、

第 2 観点として、(A) 成分が、一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質である第 1 観点に記載のコーティング組成物、

第 3 観点として、コロイド粒子 (a) が酸化第二スズである第 1 観点又は第 2 観点に記載のゾル、

第 4 観点として、コロイド粒子 (a) が 0.05:1~0.50:1 の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である第 1 観点又は第 2 観点に記載のゾル、

第 5 観点として、(B) 成分の被覆物 (b) に更にアルキルアミン含有シリカ

を加えた第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載のコーティング組成物、

第6観点として、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる1種以上の硬化触媒を含有している第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のコーティング組成物、

第7観点として、光学基材表面に第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材、及び

第8観点として、第7観点に記載の光学部材の表面に、さらに反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)、
$$(R^1)_a (R^3)_b Si (OR^2)_{4-(a+b)} \quad (I)$$

においては、 R^1 と R^3 が同一の有機基又は異なる有機基である場合や、 a と b が同一の整数又は異なる整数である場合の有機ケイ素化合物を含む。上記(A)成分中の一般式(I)で示される有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシ

プロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェ

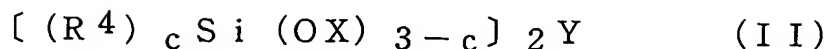
ニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0016】

また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(I)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記R²の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用する事が出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0017】

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)、



表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0018】

また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(II)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0019】

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

【0020】

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、好ましくは一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、 R^1 及び R^3 のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、 R^2 がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、 $a+b$ が1又は2の条件を満たす一般式(I)の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましく、その好ましい有機ケイ素化合物の例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシ

プロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。

【0021】

更に、好ましくは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びこれらの加水分解物であり、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。また、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン又はこれらの加水分解物は、更に、一般式 (I) において $a + b = 0$ に相当する 4 官能の化合物を併用する事が出来る。4 官能に相当する

化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラ $tert$ -ブトキシシラン、テトラ sec -ブトキシシラン等が挙げられる。

【0022】

本願発明のコーティング組成物の (B) 成分に用いられる変性された金属酸化物粒子は、以下に示すゾルを利用することができる。

【0023】

(B) 成分に用いられる金属酸化物粒子は、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02 ~ 4.00 の M / Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルを利用する事が出来る。

【0024】

コロイド粒子 (a) が酸化第二スズである上記ゾルを利用することができる。

【0025】

また、コロイド粒子 (a) が 0.05 : 1 ~ 0.50 : 1 の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である上記ゾルを利用することができる。

【0026】

上記ゾルの製造方法は、下記 (a1) 工程、(b1) 工程、(c1) 工程、及び (d1) 工程：

(a1) 工程：4 ~ 50 nm の粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として 1 ~ 50 重量% の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b1) 工程：上記 (a1) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02

～4.00の M/Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した Sb_2O_5/SnO_2 の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

（c1）工程：（b1）工程で得られた水性媒体を20～300℃で熟成する工程、及び、

（d1）工程：（c1）工程で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程からなる変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法が挙げられる。

【0027】

また、上記ゾルの製造方法は、下記（a2）工程、（b2）工程、（c2）工程および（d2）工程：

（a2）工程：4～50nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 ZrO_2/SnO_2 として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

（b2）工程：（a2）工程で得られた酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の M/Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、 $Sb_2O_5/(SnO_2+ZrO_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

（c2）工程：（b2）工程で得られた水性媒体を20～300℃で熟成する工程、及び、

（d2）工程：（c2）工程で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程からなる変性された酸化第二スズー酸化ジルコニ

ウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法が挙げられる。

【0028】

また、上記ゾルの製造方法は、下記 (a3) 工程、(b3) 工程、(c3) 工程、及び (d3) 工程：

(a3) 工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b3) 工程：上記 (a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

(c3) 工程：(b3) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で熟成する工程、及び、

(d3) 工程：(c3) 工程で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程からなる変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法が挙げられる。

【0029】

そして、上記ゾルの製造方法は、下記 (a4) 工程、(b4) 工程、(c4) 工程および (d4) 工程：

(a4) 工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

(b4) 工程：(a4) 工程で得られた酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体

水性ゾルと、0.02～4.00の M/Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、 $Sb_2O_5/(SnO_2+ZrO_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

（c4）工程：（b4）工程で得られた水性媒体を20～300℃で熟成する工程、及び、

（d4）工程：（c4）工程で得られた変性された酸化第二スズ－酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程からなる変性された酸化第二スズ－酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法が挙げられる。

【0030】

本願発明のコーティング組成物に使用する（B）成分は、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2:SnO_2$ として0:1～0.50:1の割合と4～50nmの粒子径を有するコロイド粒子（a）を核としてその表面が、0.02～4.00の M/Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子（b）で被覆され、且つ（b）／（a）の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

【0031】

コロイド粒子（a）が酸化第二スズであるゾルと、コロイド粒子（a）が0.05:1～0.50:1の $ZrO_2:SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子であるゾルが挙げられる。

【0032】

上記ゾルは、下記（a1）工程、（b1）工程、及び（c1）工程：

（a1）工程：4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1～50重量％の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b1) 工程: 上記 (a1) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅水性ゾルとを、その金属酸化物に換算したSb₂O₅/SnO₂の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、及び

(c1) 工程: (b1) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、を含む第1観点又は第2観点到記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法、

また、下記 (a2) 工程、(b2) 工程、(c2) 工程および (d2) 工程:

(a2) 工程: 4～50nmの粒子径と0.5～50重量%のSnO₂濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、ZrO₂に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、ZrO₂/SnO₂として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

(b2) 工程: (a2) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅水性ゾルとを、Sb₂O₅/(SnO₂+ZrO₂)の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

(c2) 工程: (b2) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び、

(d2) 工程: (c2) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む第1観点又は第3観点到記載の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法、

また、下記 (a3) 工程、(b3) 工程、及び (c3) 工程:

(a3) 工程: 100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50nmの粒

子径と 0.5～50 重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b3) 工程: 上記 (a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00 の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1～20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、及び

(c3) 工程: (b3) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、を含む第 1 観点又は第 2 観点に記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法、

そして、下記 (a4) 工程、(b4) 工程、(c4) 工程および (d4) 工程:

(a4) 工程: 100～300℃ の温度で水熱処理され、且つ 4～50 nm の粒子径と 0.5～50 重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して 0.5～50 重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として 0.05～0.50 の重量比に混合し、得られた混合液を 60～100℃ で、0.1～50 時間加熱することにより、4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

(b4) 工程: (a4) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00 の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1～20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、

(c4) 工程: (b4) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、及び、

(d4) 工程: (c4) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む第 1 観点又は第 3 観点に記載の変成され

た酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法が挙げられる。

【0033】

本願発明に用いられる (B) 成分は、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02 ~ 4.00 の M/Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

【0034】

上記ゾル中の粒子径は電子顕微鏡観察による粒子径で表される。

【0035】

上記ゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズコロイド粒子は公知の方法、例えばイオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等と呼ばれる方法により、約 4 ~ 50 nm 程度の粒子径を有するコロイド粒子のゾルの形態で容易につくることができる。

【0036】

上記イオン交換法の例としては、スズ酸ナトリウムのようなスズ酸塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法、或いは上記塩化第二スズ、硝酸第二スズのような第二スズ塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、第二スズ塩を塩基で中和するか、或いはスズ酸を塩酸で中和させることにより得られる水酸化第二スズゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、スズアルコキシドを加水分解する方法、或いは塩基性塩化第二スズ塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、金属スズ粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

【0037】

上記の方法で製造された酸化第二スズ水性ゾルは、そのまま使用する事も出来るが、100～300℃の温度で水熱処理した後に使用することもできる。

【0038】

水熱処理は例えばオートクレーブに上記の酸化第二スズ水性ゾルを入れ、100～300℃の温度で、0.1～200時間の処理が施される。

【0039】

これら酸化第二スズゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。また、ゾルのpHとしては、ゾルを安定ならしめる値がよく、通常、0.2～11.5程度がよい。本発明の目的が達成される限り、酸化第二スズゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれていてもよい。用いられる酸化第二スズゾルの濃度としては、酸化第二スズとして0.5～50重量%程度であるが、この濃度は低い方がよく、好ましくは1～30重量%である。

【0040】

上記ゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルは、上記酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を ZrO_2/SnO_2 重量比が0.05～0.5になるように5～100℃で0.5～3時間混合し、次いでこれを60～100℃、0.1～50時間加熱する工程により得ることができる。

【0041】

ここで用いる酸化第二スズゾルは予め水熱処理を施したゾル、又は水熱処理を施さないゾルのいずれも使用することができる。

【0042】

用いるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどのオキシ有機酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等がある。これらのオキシジルコニウム塩は固体又は水溶液として用いることができるが、 ZrO_2 として0.5～50重量%、好ましくは0.5～30重量%程度の水溶液として用いるのが好

ましい。オキシ炭酸ジルコニルのように、水に不溶の塩でも酸化第二スズが酸性ゾルの場合は使用することが可能である。

【0043】

酸化第二スズゾルは特にアミンなどの有機塩基で安定化されたアルカリ性のゾルを用いるのが特に好ましく、オキシジルコニウム塩との混合は5～100℃、好ましくは室温（20℃）～60℃が好ましい。そしてこの混合は攪拌下で酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を加えても、オキシジルコニウム塩水溶液に酸化第二スズゾルを加えてもよいが、後者の方が好ましい。この混合は充分行われる必要があり、0.5～3時間が好ましい。

【0044】

本願発明のゾルの製造に使用される被覆ゾルに用いられるアルキルアミン含有五酸化アンチモンコロイドは下記に示す方法（酸化法、酸分解法等）で得ることができる。酸分解法の例としてはアンチモン酸アルカリを無機酸と反応させた後にアミンで解膠する方法（特開昭60-41536号、特開昭61-227918号、特開2001-123115号）、酸化法の例とアミンやアルカリ金属の共存下で三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化する方法（特公昭57-11848号、特開昭59-232921号）や三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化した後、アミンやアルカリ金属を添加する方法で得ることができる。

【0045】

上記のアミン含有五酸化アンチモンコロイドのアミンの例としてはアンモニウム、第四級アンモニウム又は水溶性のアミンが挙げられる。これらの好ましい例としてはイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウムが挙げられる。特にジイソプロピルアミンおよびジイソブチルアミンが好ましい。上記、アミン含有五酸化アンチモンコロイド中のアルカリ成分と五酸化アンチモンのモル比は M/Sb_2O_5 が0.02～4.00が好ましく、これより少ないと得られたコロイドの安定性が乏しくなり、また多すぎるとこ

のようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低くなり実用上好ましくない。

【0046】

アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子は、微小な五酸化アンチモンのコロイド粒子であり、その粒子径は電子顕微鏡観察によりオリゴマーまたは一次粒子径が1～20 nm程度であった。アミン成分としてジイソプロピルアミン等のアルキルアミン塩が好ましく、アミン/ Sb_2O_5 のモル比は0.02～4.00である。

【0047】

上記の被覆物には、アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子に、更にアルキルアミン含有シリカ粒子を加える事が出来る。

【0048】

本発明に用いられるアミン含有 Sb_2O_5 コロイドによって表面が被覆された変成された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。

【0049】

上記酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は陽に帯電しており、 Sb_2O_5 コロイドは負に帯電している。従って、混合によりこの陽に帯電している酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の周りに負に帯電している Sb_2O_5 のコロイドが電氣的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって Sb_2O_5 のコロイドが結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を負に帯電した Sb_2O_5 が覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子が生成したものと考えられる。

【0050】

けれども、核ゾルとしての粒子径4～50 nmの酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子と、被覆ゾルとしてのアミン含有 Sb_2O_5 コロイドとを混合するときに、核ゾルの金属酸化物(SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)100重量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物が1重量部より少ないと、安定なゾルが得られない。このことは、 Sb_2O_5 のコロイドの量が不足するときには、この複合

体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき Sb_2O_5 コロイド粒子の量は、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の Sb_2O_5 コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、 Sb_2O_5 コロイドのゾルと、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

【0051】

好ましくは、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる Sb_2O_5 のコロイドの量は、核ゾルの金属酸化物 (SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$) 100重量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物として50重量部以下がよい。

【0052】

本願発明に用いられるゾルは、核に酸化第二スズを用いる場合は、(a1)工程: 4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、(b1)工程: 上記(a1)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1~20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、(c1)工程: (b1)工程で得られた水性媒体を20~300℃で、0.1~50時間熟成する工程、から変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。この(c3)工程で得られたゾルは、(a1)工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d1)工程を追加することが出来る。即ち、(d1)工程: (c3)工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イ

オンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(a)を核としてその表面が、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅コロイド粒子(b)で被覆され、且つ(b)/(a)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

【0053】

また、本願発明に用いられるゾルは、核に酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を用いる場合は、(a2)工程: 4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%のSnO₂濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、ZrO₂に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、ZrO₂/SnO₂として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、(b2)工程: (a2)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅水性ゾルとを、Sb₂O₅/(SnO₂+ZrO₂)の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c2)工程: (b2)工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d2)工程: (c2)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいてZrO₂:SnO₂として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子

との複合体コロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

【0054】

上記の製造方法はオートクレーブを用いて加圧下で行うことも出来る。

即ち、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルを用いる方法では、(a3) 工程: 100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50nmの粒子径と0.5～50重量%のSnO₂濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、(b3) 工程: 上記(a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅水性ゾルとを、その金属酸化物に換算したSb₂O₅/SnO₂の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c3) 工程: (b3) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程から変性された酸化第二スズ水性ゾルが得られる。この(c3) 工程で得られたゾルは、(a3) 工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d3) 工程を追加することが出来る。即ち、(d3) 工程: (c3) 工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.0

1～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

【0055】

また、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルと、酸化ジルコニウムとの複合体粒子からなる水性ゾルを用いる方法では、(a4)工程: 100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、(b4)工程: (a4)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の $M/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c4)工程: (b4)工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d4)工程: (c4)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子(a)を核としてその表面が、0.02～4.00の $M/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子(b)で被覆され、且つ(b)/(a)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

【0056】

本願発明に用いられるゾルを得る製造方法は、核に用いる粒子が酸化第二スズである場合と、酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体ゾルを用いる場合がある。前者はルチル型の結晶構造を有し、また、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成したものは高い屈折率（塗膜から算出した屈折率が1.7～1.8）及び優れた透明性を有する。また、後者は、前者の性能に加え、酸化ジルコニウムを複合化することで優れた耐候（光）性能を有する。

【0057】

また、上記のそれぞれのゾルは酸化第二スズをオートクレーブ処理しない場合と、オートクレーブ処理する場合がある。後者は、前者の優れた性能を有しつつ、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成した塗膜は高い屈折率（塗膜から算出した屈折率が1.8～1.92）を有する。

【0058】

上記の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ4.5～60nmの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルはpHがほぼ1～9を有しているが、改質のために用いたオキシジルコニウム塩に由来する Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- などのアニオンを多く含有しているために、コロイド粒子はミクロ凝集を起こしており、ゾルの透明性が低くなっている。

【0059】

上記混合によって得られたゾル中のアニオンを（d）工程の陰イオンを除去することにより、pH3～11.5で、透明性の良い、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを得ることができる。

【0060】

（d）工程の陰イオン除去は上記混合によって得られたゾルを水酸基型陰イオン交換樹脂で100℃以下、好ましくは室温（20℃）～60℃位の温度で処理することにより得られる。水酸基型陰イオン交換樹脂は市販品を用いることができるが、アンバーライト410のような強塩基型のものが好ましい。

【0061】

(d) 工程の水酸基型陰イオン交換樹脂による処理は、(c) 工程での混合によって得られたゾルの金属酸化物濃度が1～10重量%で行うのが特に好ましい。

【0062】

水熱処理（オートクレーブ処理）を施さない酸化第二スズゾルを原料に用いる（a1～d1）の製造方法、及び（a2～d2）の製造方法では、それらの（c）工程で20～100℃の温度で0.1～200時間の熟成を行う事もできるが、100～300℃の水熱処理を0.1～200時間施すことも可能である。

また、水熱処理（オートクレーブ処理）を施した酸化第二スズゾルを原料に用いる（a3～d3）の製造方法、及び（a4～d4）の製造方法では、それらの（c）工程で20～100℃の温度で0.1～200時間の熟成を行う事もできるが、100～300℃の水熱処理を0.1～200時間施すことも可能である。

【0063】

本発明に用いられる変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウムの好ましい水性複合ゾルは、pH3～11.5を有し、pHが3より低いとそのようなゾルは不安定となり易い。また、このpHが11.5を越えると、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を覆っている Sb_2O_5 コロイドが液中に溶解し易い。更に変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾル中の全金属酸化物の合計濃度が60重量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10～50重量%程度である。

【0064】

本発明に用いられる変性金属酸化物ゾルは、本願発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。また、アルカリ成分を含有する事ができ、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、 NH_4 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピル

アミン、*n*-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。また上記の酸性成分と併用することができる。これらを全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させることができる。

【0065】

ゾル濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、有機塩基（アミン）、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、金属酸化物の合計濃度が10～40重量%であるゾルは実用的に好ましい。濃縮法として限外濾過法を用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去することができる。

【0066】

上記混合によって得られた変性された金属酸化物コロイドが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N，N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

【0067】

本発明のコーティング組成物は、(A)成分100重量部に対して、(B)成分を1～500重量部の割合で配合させるものである。即ち、(A)成分：有機ケイ素化合物100重量部に対して、(B)成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0：1～0.50：1の割合と4～5

0 nmの粒子径を有するコロイド粒子 (a) を核としてその表面が、0.02～4.00のM/Sb₂O₅のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb₂O₅コロイド粒子 (b) で被覆され、且つ (b) / (a) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を1～500重量部を含有する事が適切である。変性された金属酸化物ゾルが、1重量部未満では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

【0068】

本発明のコーティング組成物には、反応を促進するために硬化剤を、種々の基板となるレンズとの屈折率を合わせるために微粒子状金属酸化物を、また、塗布時におけるぬれ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

【0069】

前記硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する塩または金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物があげられる。

【0070】

また、前記微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウムなどの微粒子があげられる。

【0071】

本発明のコーティング組成物は基材状に塗布硬化して硬化膜とすることができ

る。コーティング組成物の硬化は、熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行い、硬化条件としては、70～200℃の熱風中で行うことがよく、特に好ましくは90～150℃が好ましい。なお、活性エネルギー線としては遠赤外線があり、熱による損傷を低く抑えることができる。

【0072】

本発明のコーティング組成物は基材上に塗布硬化して硬化膜とすることができる。そして、本願発明では、更に上記コーティング組成物からなる硬化膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部材を得ることができる。

【0073】

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を基材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を基材に塗布する方法があげられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等通常行われる方法が適用できるが、面積度の面からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

【0074】

さらに上述したコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、さらには、各種樹脂を用いたプライマー処理を用いることによって基材と硬化膜との密着性等を向上させることができる。

【0075】

上記プライマー用各種樹脂に屈折率調整材として（B）成分記載の変性された金属酸化物粒子を添加することも可能である。

【0076】

また、本発明のコーティング組成物からなる、硬化膜の上に設けられる無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜は、特に限定されず、従来より知られている無機酸化物の蒸着膜からなる単層、多層の反射防止膜を使用できる。その反射防止膜の例としては、例えば特開平2-262104号公報、特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜などがあげられる。

【0077】

衝撃吸収膜は耐衝撃性を向上させる。この衝撃吸収膜はポリアクリル酸系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂等で構成される。

【0078】

また、本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜は高屈折率膜として反射膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

【0079】

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

【0080】

【実施例】

a. 核ゾルの調整

(a-1 酸化第二スズゾルの製造方法)

35%塩酸41kgと純水110kgを0.5m³GL反応槽にとり、攪拌しながらこれを70℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水185kgと金属スズ粉末（山石金属製、AT-SnNO200N、SnO₂含有量は99.7%）90kgを添加を交互に18回分割して行った。過酸化水素水と金属スズの添加は始めに35%過酸化水素水10kgを次いで金属スズを5kgを徐々に加え、反応が終了するのを待って（10～15分）過酸化水素と金属スズの添加を繰り返す方法で行った。反応は反応熱のため金属スズの添加により90～95℃になった。したがって反応温度は70～95℃であった。過酸化水素と金属スズの比はH₂O₂/Snモル比は2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は4.5時間であった。添加終了後、液温を90～95℃に保ちながら0.5時間熟成を行った。反応時のSn/Cl当量比は1.92であった。

【0081】

熟成終了後、攪拌を止め冷却し、一晚静置した。静置により、酸化スズコロイド凝集体は沈降し、上澄み層と沈降層に2層分離した。上澄み液は透明でほとん

どコロイド色を呈していなかった。上澄み液を傾斜法にて除去した。上澄み液の重量は205 kgであった。残った酸化スズコロイド凝集体スラリーに水125 kgを添加し、30℃で4時間攪拌することにより酸化スズコロイド凝集体は解膠し、酸化スズゾルとなった。

【0082】

得られた酸化スズゾルは340 kgであった。このゾルは淡黄色な透明性のあるゾルであった。酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10 nm以下であった。なお、室温1年以上放置しても安定であった。

【0083】

この淡黄色の酸化第二スズゾル322 kgを水2118 kgに分散させた後、これにイソプロピルアミン2.42 kgを加え、80～85℃で3時間加熱熟成を行った。冷却後、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二水性ゾル2175 kgを得た。このゾルは、安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.032、pH10.01、SnO₂含量4.14重量%、イソプロピルアミン含量0.11重量%であった。

【0084】

(a-2 酸化第二スズゾルの製造方法)

しゅう酸((COOH)₂·2H₂O)37.5 kgを純水220 kgに溶解し、これを0.5 m³ GLベッセルにとり、攪拌下しながら70℃まで加温した後、35%過酸化水素水150 kgと金属スズ粉末(山石金属製、AT-SnNO200N、SnO₂含有量99.7%)75 kgを添加した。過酸化水素水と金属スズの添加は交互に15回分割で行った。始めに35%過酸化水素水10 kgを次いで金属スズを5 kgを添加した。反応が終了するのを待って(10～15分)この操作を繰り返した。

添加に要した時間は2.5時間で添加終了後、液温を90℃に保ちながら1時間加熱し反応を終了させた。過酸化水素と金属スズの比はH₂O₂/Snモル比は2.44であった。得られた酸化スズゾルの収量は352 kgで比重が1.22、pH1.49、SnO₂は26.1重量%、仕込みからのしゅう酸濃度7.6

重量%、 $(\text{COOH})_2/\text{SnO}_2$ モル比は 0.47 であった。得られたゾルはチクソ性を有するが塩酸水溶液を使用したときよりチクソ性が小さいものであった。

【0085】

酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では 10 ~ 15 nm で球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、室温 6 ヶ月放置ではゲル化はみとめられず安定であった。

【0086】

この淡黄色の酸化第二スズゾル 230 kg を水 1100 kg に分散させた後、これにイソプロピルアミン 3.0 kg を加え、ついで、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性とした後、このゾルを 90℃ で加熱熟成し、再度陰イオン交換樹脂を充填したカラムを通すことでアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを 1431 kg 得た。得られたゾルは安定で透明性が非常に高く、比重 1.034、pH 11.33、 SnO_2 含量 4.04 重量%、イソプロピルアミン含量 0.21 重量% の酸化第二スズゾルであった。

【0087】

(a-3 オートクレーブ処理による酸化第二スズゾルの製造)

a-1 で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを 2300 g をオートクレーブにて 140℃ で 5 時間加熱熟成を行った。

【0088】

a-4 オートクレーブ処理による酸化第二スズゾルの製造

a-2 で得られたアルカリ性酸化第二スズゾルを 800 kg をオートクレーブにて 140℃ で 5 時間加熱熟成を行った。

【0089】

b. 被覆物の調製

(アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整)

b-1:

500 ミリリットルの 4 つ口フラスコに三酸化アンチモン (広東三国製、 Sb_2O_3 として 99.5% を含有する。) を 52.6 g、純水 444 g およびジイ

ソプロピルアミン 40.2 g を添加し、スターラー攪拌下で 70℃ に昇温後、35% 過酸化水素を 53 g 徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙 (ADVANTEC 製、GA-100) にて濾過した。濃度は Sb_2O_5 として 9.8 重量%、ジイソプロピルアミンとして 6.8 重量%、ジイソプロピルアミン/ Sb_2O_5 のモル比は 2.2、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10 nm であった。

(アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整)

b-2:

100 リットルのベッセルに三酸化アンチモン (広東三国製、 Sb_2O_3 として 99.5% を含有する。) を 12.5 kg、純水 66.0 kg および水酸化カリウム (KOH として 95% 含有) 12.5 kg を添加し、攪拌下で、35% 過酸化水素を 8.4 kg 徐々に添加した。得られたアンチモン酸カリウム水溶液は Sb_2O_5 として 15.25 重量%、水酸化カリウムとして 5.36 重量%、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比は 1.0 であった。

【0090】

得られたアンチモン酸カリウムの水溶液を 2.5 重量% に希釈し、カチオン型イオン交換樹脂を充填したカラムに通液した。イオン交換後のアンチモン酸の溶液にジイソプロピルアミンを攪拌下で 6.6 kg 添加し、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド溶液を得た。濃度は Sb_2O_5 として 1.8 重量%、ジイソプロピルアミンとして 1.2 重量%、ジイソプロピルアミン/ Sb_2O_5 のモル比は 1.69、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10 nm であった。

【0091】

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 1)

a-1 で得た水性ゾル 1207.7 g (SnO_2 として 50 g 含有) に b-1 で調整したアミン成分含有五酸化アンチモンコロイドを 51.0 g を攪拌下で添加し、その金属酸化物に換算した (b)/(a) の重量割合で 0.1 に混合した後 90℃ で 3 時間加熱熟成した。

【0092】

得られた変性された酸化第二スズ水性ゾル（希薄液）を分画分子量5万の限外ろ過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾルを270 g得た。このゾルは比重1.220、pH 7.90、粘度2.3 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は20.3重量%で安定であった。

【0093】

上記高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル246 gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール9リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル159 gを得た。このゾルは比重1.092、pH 7.70（水との等重量混合物）、粘度2.3 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は30重量%、水分0.65重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5～15 nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.76であった。

【0094】

（変性された金属酸化物ゾルの製造例2）

金属酸化物に換算した（b）／（a）の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のb-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド51 gを、b-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド277.8 gに変更した以外は製造例1と同様に行った。

【0095】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重1.218、pH 8.80、粘度2.8 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は20.4重量%で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル245 gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール10リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル162 gを得た。このゾルは比重1.093、pH 8.34（水との等重量混合物）、粘度1.8 c. p.、金属酸化物に換算した

濃度は30重量%, 水分0.81重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.76であった。

【0096】

(変性された金属酸化物ゾルの製造例3)

金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のa-1成分の酸化第二スズコロイドをa-3成分の酸化第二スズコロイド1207.7gに、b-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、b-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド277.8gに変更した以外は製造例1と同様に行った。

【0097】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重1.220、pH8.51、粘度2.4c.p.、金属酸化物に換算した濃度は21.2重量%で安定であった。

【0098】

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル236gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール8リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル160gを得た。このゾルは比重1.092、pH8.0(水との等重量混合物)、粘度1.2c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30重量%、水分0.75量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.87であった。

【0099】

(変性された金属酸化物ゾルの製造例4)

金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のa-1成分の酸化第二スズコロイドをa-4成分の酸化第二スズコロ

イド 1237.7 g に、b-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、b-2 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド 277.8 g 更した以外は製造例 1 と同様に行った。

【0100】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重 1.226、pH 7.92、粘度 3.1 c.p.、金属酸化物に換算した濃度は 22.0 重量%で安定であった。

【0101】

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 227 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃以下でメタノール 9 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 160 g を得た。このゾルは比重 1.084、pH 8.0（水との等重量混合物）、粘度 1.1 c.p.、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 0.68 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 5~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.92 であった。

【0102】

（変性された金属酸化物ゾルの製造例 5）

（a）工程：オキシ塩化ジルコニウム（ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ）を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液（ ZrO_2 として 17.68%）9.16 kg（ ZrO_2 として 1.62 kg）に純水を攪拌下に 500 kg 添加、さらに 35% 塩酸 0.40 kg 添加し、ついで a-2 で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを 270 kg（ SnO_2 として 10.8 kg）添加し、攪拌を 10 分続行した。混合液は ZrO_2/SnO_2 重量比 0.15、でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。

（b）工程：（a）工程で調製した混合液を攪拌下に、95℃で 5 時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを 779.2 kg を得た。このゾルは SnO_2 として 1.38 重量%、 ZrO_2 として 0.21 重量%、S

$\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として 1.59 重量% であった。

(c) 工程: b-2 で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド水溶液 68.83 kg (Sb_2O_5 として 1.24 kg) に、攪拌下に (b) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾルを 779.2 kg を $\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{SnO}_2 - \text{ZrO}_2 = 0.1$ の重量割合で徐々に添加混合した。

(d) 工程: (c) 工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン (Cl^-) を除去した。ついで 90~95℃ で 2~3 時間加熱熟成することによって変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得たこのゾルは比重 1.011、粘度 2.9 c. p.、pH 10.58 で透明性の良好なゾルであった。

【0103】

得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) を分画分子量 10 万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを 64.7 kg を得た。このゾルは比重 1.233、粘度 4.8 c. p.、pH 9.75、全金属酸化物濃度 22.1 重量% で安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 50 kg をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃ 以下でメタノール 1200 kg を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 30.8 kg を得た。このゾルをろ過濃度調整することによって得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルは比重 1.086、粘度 3.2 c. p.、pH 8.81 (水との等重量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は 30.4 重量%、水分 0.37 重量% であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は 1.87 であった。

【0104】

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 6)

(a') 工程: オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を純水で溶

解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 17.68%) 13.6 kg (ZrO_2 として 2.4 kg) に純水を攪拌下で 500 kg 添加し、さらに 35% 塩酸 0.59 kg 添加し、ついで a-4 で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを 396 kg (SnO_2 として 16.0 kg) 添加し、攪拌を 10 分続行した。混合液は ZrO_2/SnO_2 重量比 0.15、pH 1.72 でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。

(b') 工程: (a') 工程で調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを 910.2 kg を得た。このゾルは SnO_2 として 1.75 重量%、 ZrO_2 として 0.26 重量%、 $SnO_2 + ZrO_2$ として 2.01 重量%であった。

(c') 工程: b-2 で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド水溶液 102 kg (Sb_2O_5 として 1.84 kg) を攪拌下に (b) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾル 910.2 kg を $Sb_2O_5/SnO_2 + ZrO_2 = 0.1$ の重量割合で徐々に添加混合した。

(d') 工程: (c') 工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン (Cl^-) を除去した。ついで 90~95℃で2~3時間加熱熟成することで得られる変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得た。

(c') 工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン (Cl^-) を除去した。ついで 90~95℃で2~3時間加熱熟成することで変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得たこのゾルは比重 1.012、粘度 3.0 c. p.、pH 10.78 で透明性の良好なゾルであった。

【0105】

得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) を分画分子量 10 万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを 69.5 kg を得た。このゾルは比重 1.284、粘度 5.0 c. p.、pH 10.19、全金属酸化物濃度 26.1 重量%で安定であった。

【0106】

上記高濃度の変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 50 kg をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃以下でメタノール 1255 kg を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 36.9 kg を得た。このゾルをろ過濃度調整することで得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルは比重 1.086、粘度 4.2 c.p.、pH 8.92（水との等重量混合物）、金属酸化物に換算した濃度は 30.3 重量%、水分 0.33 重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は 1.92 であった。

【0107】

比較製造例 1

この例では本発明の比較例に用いられる酸化チタンメタノールゾルを調製した。

【0108】

四塩化チタン (TiO_2 として 27.2 重量%する。Cl 含有量は 32.0 重量%である。住友シチックス (株) 製) 587.5 g (TiO_2 として 159.8 g を含有する。) と水 2608.5 g を 3 L のジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液 3196 g (TiO_2 として 5.0 重量%を含有する。) を作成した。この水溶液に 28% アンモニア水 50 g をガラス製攪拌棒で攪拌しながら添加した後、この水溶液を 95℃で 10 時間加水分解を行い、一次粒子径 4 ~ 8 nm の酸化チタンコロイドの凝集体を得た。

【0109】

この酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを 5 B 濾紙を用いて吸引濾過を行い、次いで水約 40 リットルを用いて注水洗浄し、過剰な電解質を除去し、酸化チタンのウェットケーキ 620 g を得た。得られたウェットケーキを水 2576 g に分散させた後、イソプロピルアミン 8.0 g を添加し、アルカリ性とした後、陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 200

ml を詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン水性ゾル 3890 g を得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン水性濃縮ゾル 1070 g を得た。得られたゾルに攪拌下、酒石酸 12.1 g、ジイソプロピルアミン 26.1 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 25 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタンメタノールゾル 775.2 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 0.970、粘度 4.5 mPa · s、PH (1+1) 8.98、電導度 1600 μ s/cm、TiO₂ は 20.2 重量%、水分は 3.4 重量%であった。

【0110】

(コーティング液の作製)

実施例 1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 1 で得たアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル (全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

(硬化膜の形成)

市販の屈折率 $n_D = 1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピンコート法で上記のコーティング組成物を塗布し、120℃で 2 時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。評価結果を表 1 に示した。

【0111】

実施例 2

実施例 1 に用いた製造例 1 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに製造例 2 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する）397.8 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0112】

実施例 3

実施例 1 に用いた製造例 1 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに、製造例 3 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する）397.8 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示した。

【0113】

実施例 4

実施例 1 に用いた A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、同じ A 成分に該当するテトラエトキシシラン 22.3 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 重量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 重量部を用いた以外は製造例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0114】

実施例 5

A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0115】

実施例 6

A成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を用いた以外は実施例 3 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0116】

比較例 1

実施例 1 で用いたゾルの代わりに、比較製造例 1 で作製した酸化チタンメタノールゾル (TiO_2 として 20.2 重量%を含有する。)を 643.6 重量部用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0117】

比較例 2

実施例 1 で用いたゾルの代わりに、特開平 3-217230 号公報に開示されている酸化タングステン-酸化第二スズ複合体微粒子で被覆された酸化スズメタノールゾル ($\text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ として 30.0 重量%を含有する。)を 433.3 重量部用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示した。

【0118】

比較例 3

実施例 1 で用いたゾルの代わりに、特開平 10-310429 号公報に開示されている酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合酸化物コロイドメタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として 30.0 重量%を含有する。)を 433.3 重量部用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

【0119】

比較例 4

実施例 1 で用いたゾルの代わりに、コロイダルシリカ (メタノールゾル、固形分 20%、平均粒子径 15 nm) を 650.0 重量部用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示した。

【0120】

なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定方法により諸物性を測定した。

【0121】

(1) 耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は傷の付き難い順に、 $A > B > C$ のように評価した。

【0122】

(2) 干渉縞の有無

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は次の通りである。干渉縞の発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

【0123】

(3) 密着性試験

硬化膜に1mm間隔で、100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン（株）製品）と強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

【0124】

(4) 耐温水性試験

80℃の温水に光学部材を2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

【0125】

(5) 透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。くもりの発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

【0126】

(6) 耐候性試験

得られた光学部材を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の光学部材の外観の変化を目視で判断した。

【0127】

【表1】

表1

	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
実施例1	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例2	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例3	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例4	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例5	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例6	A	A	良好	良好	A	異常なし
比較例1	B	A	良好	剥離	B	青変
比較例2	B	A	良好	一部剥離	A	僅か黄変
比較例3	A～B	A	良好	良好	A～B	異常なし
比較例4	A	C	良好	良好	A	異常なし

本願発明の実施例1～6は、耐擦傷性、干渉縞、密着性、耐温水性、透明性、及び耐候性に優れるものであった。しかし、比較例1、2は耐擦傷性、耐温水性、透明性、及び耐候性において十分なものとは言えず、比較例4では干渉縞の発生が見られ好ましくなかった。また、比較例3は実用上、特に遜色ない結果であったが、実施例1～6に比べ僅かに及ばなかった。

【0128】

【発明の効果】

本発明のコーティング組成物によって得られる硬化膜は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性の向上したコーティング層となる。さらにこのコーティング層の上に形成される反射防止膜（無機

酸化物やフッ化物など)、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

【0129】

本発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

【0130】

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 形成した被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材を提供する。

【解決手段】 ケイ素含有物質と、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として $0 : 1 \sim 0.50 : 1$ の割合と $4 \sim 50 \text{ nm}$ の粒子径を有するコロイド粒子（a）を核としてその表面が、 $0.02 \sim 4.00$ の M / Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と $1 \sim 20 \text{ nm}$ の粒子径を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子（b）で被覆され、且つ（b）／（a）の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて $0.01 \sim 0.50$ の割合であり、そして $4.5 \sim 60 \text{ nm}$ の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子、を含有するコーティング組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-350762

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名

日産化学工業株式会社